云 南 植 物 研 究 1998, 20(2): 244～246
Acta Botanica Yunnanica

羊角棉根的吲哚生物碱

李朝明[1] 苏 健* 穆 青[1] 郑惠兰[2] 吴曙光[1]
([1] 中国科学院昆明植物所植物化学开放实验室, 昆明 650204)
([2] 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南勐腊 666303)

Indole Alkaloids from Roots of Alstonia mairei

LI Chao-Ming[1] SU Jian* MU Qing[1]
ZHENG Hui-Lan[2] WU Shu-Guang[1]
([1]*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)
([2]*Xishuangbanna Tropical Botanic Garden,* Yunnan Mengla 666303)

Key words Apocynaceae, *Astonia mairei*, Indole alkaloids
关键词 夹竹桃科, 羊角棉, 吲哚生物碱
分类号 Q946

羊角棉(*Alstonia mairei*)为夹竹桃科(Apocynaceae)鸡骨常山属植物, 该属植物富含吲哚生物碱, 且多具生理活性, 羊角棉为我国特有种, 滇中地区有分布。具有清热、止痛、止血、排浓生肌的作用; 外用治疗外伤出血、疮毒等(云南省医药公司编, 1993)。

我们从中分到 4 个吲哚生物碱, 分别鉴定为蛇根精(Sarpagine)(**1**), 四氢鸭脚碱(tetrahydroalstonine)(**2**), 伪育享宾碱(pseudoyohimbine)(**3**)和别育享宾(alloyohimbine)(**4**)。

蛇根精为肾上腺能受体阻止剂, 降压, 但并不减少对心、脑血流的供运, 这对心血管疾病的治疗是一有利因素。四氢鸭脚木碱有扩张血管作用, 特别适用于脑血栓和动脉硬化症治疗。还有降血糖和抗菌消炎的作用。(江纪武等, 1986)

经风干粉碎的 10 kg 羊角棉根粉, 用甲醇回流提取 5 次。回收甲醇, 得甲醇提取物。提取物用 5% 醋酸捏溶、过滤, 得滤清液, 用氯仿萃取, 得氯仿萃取液, 用无水硫酸钠干燥、过滤。回收氯仿, 得氯仿萃取物 A 部分(31.5g)。氯仿萃取后的酸性滤清液, 用氨水碱化至 PH8—9, 然后用氯仿萃取, 氯仿萃取液经无水硫酸钠干燥、过滤、回收氯仿, 得氯仿萃取物 B 部分(33.5g)。余下的水层用正丁醇萃取, 回收正丁醇, 得正丁醇提取物。用甲醇溶解, 析出结晶 AM—10(蛇根精)(**1**)(6.5g)。

A 部分经硅胶柱层析, 用甲醇—氯仿梯度洗脱, 收集流份。从甲醇—氯仿 5∶95 流份中得 AM—7 晶(四氢鸭脚木碱)(**2**), (2.03g)。

B 部分经硅胶柱层析, 用甲醇—氯仿梯度洗脱、收集流份。从甲醇—氯仿 7: 93 流份中, 得到 AM—4 晶(伪育享宾)(**3**)。从甲醇—氯仿 1: 9 流份中, 得到 AM—5 晶(别育享宾)(**4**)。

蛇根精(Sarpagine AM—10)(**1**): 白色梭柱状结, mp 300～310℃(d), $[\alpha]_D^{24.4^\circ}$ =+48.65(c, 1.483, 吡啶)$C_{19}H_{22}N_2O_2$(M^+ 310), IR$\nu_{max}^{KBr}$$cm^{-1}$: 3300(宽, 强), UV$\lambda_{max}^{EtOH}$nm(logε): 208(3.39), 225.5(3.34), 278.5(2.90); MS m/z: 310(M^+), 279(28), 198(5), 185(100), 172(5), 156(10), 146(3), 130(3), 115(3), 91(15), 79(38), 53(40), 41(65). 提示该化合物可能是吲哚生物碱。从 ^{13}C NMR 和

*云南中医学院 90 级毕业实习生

1996—10—17 收稿, 1997—07—14 接受发表

AM - 10 (1)

AM - 7 (2)

AM - 4 (3)

AM - 5 (4)

表 1　化合物 1，2，3 和 4 的 ^{13}C NMR 化学位移值

Table 1　^{13}C NMR data of compound **1**，**2**，**3**and **4**

C	1 (AM—10)	2 (AM—7)	3 (AM—4)	4 (AM—5)
1				
2	137.4(s)	134.6(s)	132.8(s)	132.5(s)
3	54.4(d)	59.82(d)	55.3(d)	56.7(d)
4				
5	49.8(d)	53.5(t)	52.2(t)	50.9(t)
6	26.8(t)	21.8(t)	17.5(t)	16.9(t)
7	127.9(s)	108.1(s)	107.8(s)	107.9(s)
8	138.5(s)	127.2(s)	128.7(s)	127.7(s)
9	111.1(d)	118.0(d)	116.5(d)	118.0(d)
10	150.2(d)	119.3(d)	119.8(d)	119.4(d)
11	114.7(d)	121.3(d)	122.0(d)	121.5(d)
12	101.2(d)	110.8(d)	112.0(d)	111.2(d)
13	140.2(s)	136.1(s)	137.7(s)	135.8(s)
14	33.6(t)	34.3(t)	24.9(t)	34.1(t)
15	44.4(d)	31.4(d)	34.0(d)	39.4(d)
16	27.4(d)	109.6(s)	55.8(d)	53.5(d)
17	63.4(t)	155.7(d)	66.9(d)	71.9(d)
18	12.5(q)	18.5(q)	35.3(t)	32.0(t)
19	109.8(d)	72.5(d)	25.2(t)	27.8(t)
20	101.8(s)	38.5(d)	37.0(d)	36.7(d)
21	55.6(t)	56.3(t)	50.5(t)	50.9(t)
22		167.9(s)	175.4(s)	175.0(s)
23		51.1(q)	52.2(q)	51.9(q)

^{1}H NMR 可以看出该化合物有 1 个甲基，4 个亚甲基，8 个次甲基，6 个季碳，2 个羟基及一个—NH，通过与文献对照，该化合物鉴定为蛇根精(Sarpagine)(**1**)，(Chen 等，1983)

四氢鸭脚木碱(tetrahydroalstonine，AM—7)(**2**)，白色结晶，mp 223—225℃，$[\alpha]_D^{24.9}=-82.11$(c，0.8，吡啶)，$[\alpha]_D^{23.2}=-106.77°$　(c，0.48，$CHCl_3$)，$C_{21}H_{24}N_2O_3$(M^+ 352)，IR$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3390(—NH)，

1690(C=O)，1620(C=C)，1085；UVλ_{max}^{EtOH}nm(logε)：205(4.28)，226(4.63)，274.5(3.90)，281(3.90)，289(3.81). MS(m/z)：352(M$^+$)，337，321，293，251，249，235，223，209，184，169，156，154，143，129，115，91，77. 提示可能是吲哚生物碱，从^{13}C NMR和^{1}H NMR看出该化合物有2个甲基，4个亚甲基，9个次甲基及6个季碳. 通过与文献对照，鉴定为四氢鸭脚木碱(tetrahydroalstonine)(**2**)(江纪武等，1986).

伪育享宾(pseudoyohimbine, AM-4)(**3**)，白色粉末，$[\alpha]_D^{25.4°}$ =+24.3° (c, 0.8, 吡啶)，$C_{21}H_{26}N_2O_3$(M$^+$354)，IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3425(-NH)，3320(-OH)，1710(C=O)；UVλ_{max}^{EtOH}nm(logε)：206(4.17)，225(4.47)，272(3.76)，282.5(3.81)，290(3.74)，MS(m/z). 具有184，169，156，143等特征裂片峰，提示为吲哚生物碱。与文献对照鉴定为伪育享宾(pseudoyohimbine)(**3**)(徐任生，1993)

别育享宾(alloyohimbine AM-5)(**4**)：白色粉末，mp.139-140℃，$[\alpha]_D^{24.0}$=-76.7(c, 0.48, 吡淀)，IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3400，3290，1700，UVλ_{max}^{EtOH}nm(logε)：203(4.03)，225(4.42)，283(3.73)，290(3.66)，MS(m/z)：具有184，169，156，143等特征裂片峰. ^{13}C NMR和^{1}H NMR谱与伪育享宾(AM-4)相似。唯旋光度差别很大，仔细与文献对照鉴定为别育享宾(alloyohimbine)(**4**).(徐任生，1993).

实验部分

熔点用Kofloer显微熔点测定仪测定，未经效正；IR用PE-577型分光光度计；MS用Finnigan-4510型质谱仪EI-70eV测定；核磁共振用Bruker AM-400型波谱仪，以C_5D_5N为溶剂。TMS为内标。各种层析用硅胶及硅胶G，均为青岛海洋化工厂出品。

蛇根精(Sarpagine AM-10)(1)：$C_{19}H_{22}N_2O_2$(M$^+$ 310)，IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3300，2920，1620，1450，1210，1160，1140，795，750；^{1}H NMR(δppm, $CDCl_3$)：10.37(1H, s, -NH)，7.03(1H, d, J=8.8Hz, Ar-H)，6.65(1H, d, J=2.4Hz, Ar-H)，6.49(1H, d, J=6.0Hz, Ar-H)，3.95(2H, d, J=8.0Hz, 17-Hz)，1.57(3H, d, J=11.6Hz, 18-CH_3)，5.29(1H, d, J=6.0Hz, 19-H).

四氢鸭脚木碱(tetrahydroalstonine AM-7)(2)：$C_{21}H_{24}N_2O_3$(M$^+$352)，IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3390，2950，2800，1690，1620，1430，1310，1275，1200，1085，750. ^{1}H NMR (δppm, $CDCl_3$)；7.97(1H, s, -NH)，7.43(1H, d, J=7.5Hz, Ar-H)，7.23(1H, d, J=7.5Hz, Ar-H)，7.12(2H, m, Ar-H)，4.49(1H, m, 17-H)，3.75(3H, s, -OCH_3)，1.39(3H, d, J=6.6Hz, 19-CH_3).

伪育享宾(pseudoyohimbine, AM-4)(3)：$C_{21}H_{26}N_2O_3$(M$^+$ 354)，IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3425，3320，2920，1710，1450，1250，1090，1030，750；MS(m/z)：354(M$^+$)，339，295，221，209，197，184，169，156，144，129，115，107，89，79，67，55，41. ^{1}H NMR($CDCl_3$, ppm)δ：7.36(1H, d, J=7.6Hz, Ar-H)，7.28(1H, d, J=8.0Hz, Ar-H)，6.99(2H, m, Ar-H)，3.60(3H, s, -OCH_3)，3.29(1H, m, 17-H).

别育享宾(alloyohimbine, AM-5)(4)：$C_{21}H_{26}N_2O_3$(M$^+$354)，MS(m/z)：354(M$^+$)，184，169，156，143，123，59；^{1}H NMR($CDCl_3$, ppm)δ：7.69(1H, s, -NH)，7.46(1H, d, J=7.7Hz, Ar-H)，7.40(1H, d, J=3.4Hz, Ar-H)，7.14(2H, m, Ar-H)，3.60(3H, s, -OCH_3).

参考文献

云南省药材公司编，1993. 云南省中药资源名录. 北京：科学出版社，423

江纪武，肖庆祥，1986. 植物药有效成分手册. 北京：人民卫生出版社，924，1032.

徐任生，1993. 天然产物化学. 北京：科学出版社，203

Chen W M, Yan Y P, Liang X T 1983. Alkaloids from roots of *Alstonia Yunnanensis*. *Planta Med*, **49**: 62